Beiträge zur Bewertung von Eisenerzen für den Hochofenprozeß

Von der Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hans Poetter aus Leipzig

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juni 1932

Referent:
Professor E. Diepschlag

Korreferent:
Professor Dr.-Ing. V. Tafel

Düsseldorf
Verlag Stahleisen m. b. H.
1932

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Erschienen in „Stahl und Eisen“ Jg. 52 (1932) S. 1154/62.

Beiträge zur Bewertung von Eisenerzen für den Hochofenprozeß.

Bei der Aufgabe, den Verhüttungswert eines neuen Eisenerzes zu ermitteln, bildet die Reduktionsfähigkeit bisher die größte Unbekannte. Die vorliegende Arbeit soll zu deren Lösung beitragen. Zu dem Zwecke wurden zunächst Reduktionsversuche unter weitgehender Anpassung an die wirklichen Verhältnisse im Hochofen angestellt und daraus ein Verfahren zur Vorausbestimmung der Reduktionsfähigkeit eines Erzes aus seinem Aufbau, der Porigkeit und Stückigkeit abgeleitet. Mit der Klärung dieser Frage mag die Arbeit Anregungen für die Behandlung der teils schwer reduzierbaren einheimischen Erze geben und somit nicht nur den deutschen Eisenhütten, sondern auch dem deutschen Eisenerzbergbau dienen.

Zahlentafel 1. Aus der Hochofenuntersuchung abgeleitete Bedingungen für die Reduktionsversuche.

Zone	Gasverhältnisse							Aufenthaltszeit des Erzes
	CO_2	CO	N_2	H_2	Temperatur	Druck	Geschwindigkeit	
	%	%	%	%	°C	mm QS	Nm/h	min
I	8,4	34,14	55,46	2,00	320— 580	13	2820	323
II	8,0	34,43	55,60	1,97	580— 630	32,5	2510	51
III	7,0	35,18	55,93	1,89	630— 690	38	2410	38
IV	6,0	35,92	56,26	1,82	690— 740	42	2310	28
V	5,0	36,65	56,60	1,74	740— 790	46	2260	24
VI	4,0	37,41	56,95	1,64	790— 860	49	2210	22
VII	3,0	38,15	57,29	1,56	860— 910	51	2150	14
VIII	2,0	38,90	57,64	1,46	910— 960	53	2110	10
IX	1,0	39,62	58,00	1,38	960—1000	55	2080	8
X	0,0	40,40	58,30	1,30	1000—1050	56	2040	6

I. Anpassung der Reduktionsversuche an die Hochofenbetriebsverhältnisse.

Viele der Untersuchungen, die bisher über die Reduktionsfähigkeit von Eisenerzen angestellt wurden[1]), haben den Fehler, daß sie den Vorgängen im Hochofen gar nicht oder nur teilweise Rechnung tragen. Zu deren Berücksichtigung bei den eigenen Versuchen wurde zunächst an einem Gießereieisen-Ofen der Niedergang der Beschickung verfolgt, indem über den ganzen Ofenquerschnitt verteilt Lote mit dem Möller abgelassen und deren Bewegung aufgezeichnet wurde. Für die Zone, deren Durchsatzgeschwindigkeit den Durchschnitt der Einzelmessungen darstellte — sie lag etwas mehr zum Rande als zur Ofenmitte hin —, wurden durch Anbohren des Schachtes in drei verschiedenen Ebenen Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Gases festgestellt. Nach dem Kohlensäuregehalt des Gases ließen sich zehn Zonen über die Höhe des Ofenschachtes bilden, deren Verhältnisse *(vgl. Zahlentafel 1)* bei den Reduktionsversuchen eingehalten wurden. Die Geschwindigkeit des Gases wurde unter der Voraussetzung, daß es über den Ofenquerschnitt gleichmäßig aufsteigt, aus der gemessenen Gichtgasmenge, dem Stickstoffgehalt in den verschiedenen Ebenen und dem nach dem Hohlraum des Möllers bestimmten jeweiligen freien Querschnitt berechnet.

Das Schema der Versuchsanlage gibt *Abb. 1* wieder. Die vier Bestandteile des Reduktionsgases werden aus Stahlflaschen nach den Anzeigen von Differenzdruckmessern gemischt; um genau einregeln zu können, sind zwischen Stahlflasche und Differenzdruckmesser noch Druckausgleichgefäße eingeschaltet. Schließlich sind zur Prüfung noch Gasuhren und die Entnahme von Proben aus dem Gasgemisch vorgesehen. Zu Beginn eines Versuchs wird der mit Erz beschickte Ofen *(Abb. 2)* unter Spülung mit Stickstoff auf die der Gicht entsprechende Temperatur (320°) gebracht. Nach Schließen der Stickstoff-Spülleitung wird das Reduktionsgas durch den Dreiwegehahn a in den Silitstabofen eingelassen, in dem es zunächst an Füllkörpern vorgewärmt wird und danach über das auf einem Sieb liegende Erz strömt. Entsprechend den Angaben in *Zahlentafel 1* werden dann hintereinander Ofentemperatur und Gaszusammensetzung geändert. Durch Drosseln des Gasaustritts am Ventil h wird der erforderliche Druck eingestellt. Vor dem Ofen ist ein Sammelgefäß für das Frischgas, hinter dem Ofen eines für das Abgas eingeschaltet, in die während des ganzen Versuches laufend Proben entnommen werden. Gleichzeitig sind vor und hinter dem Ofen Leitungen zu einem Orsat-Apparat angebracht, so daß jederzeit die Zusammensetzung des Frisch- und Abgases untersucht werden kann.

[1]) R. Åkerman: Stahl u. Eisen 3 (1883) S. 149/60; J. Wiborgh: Stahl u. Eisen 8 (1888) S. 15/21; 17 (1897) S. 804/10 und 858/62; B. Osann: Stahl u. Eisen 13 (1893) S. 986/91; 22 (1902) S. 1033/38 und 1101/10; E. Baur: Themen der physikalischen Chemie (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1910); W. Mathesius: Stahl u. Eisen 34 (1914) S. 866/73; C. H. Ridsdale: J. Iron Steel Inst. 101 (1920) S. 149/78; vgl. Stahl u. Eisen 40 (1920) S. 1418/20; R. Schenck: Stahl u. Eisen 43 (1923) S. 65/69 und 153/59; 44 (1924) S. 521/26; 46 (1926) S. 665/82; F. Wüst und P. Rütten: Mitt. Kais-Wilh.-Inst. Eisenforschg., Düsseld., 5 (1924) S. 1/12; vgl. Stahl u. Eisen 43 (1923) S. 1540/42; K. Hofmann: Z. angew. Chem. 38 (1925) S. 715/21 und 1058/64; vgl. Stahl u. Eisen 45 (1925) S. 1857; W. A. Bone, L. Reeve und H. L. Saunders: J. Iron Steel Inst. 115 (1927) S. 127/80; 121 (1930) S. 35/95; vgl. Stahl u. Eisen 47 (1927) S. 1580/82; 50 (1930) S. 1072/73; H. Siegel: Arch. Eisenhüttenwes. 4 (1930/31) S. 557/64; vgl. Stahl u. Eisen 51 (1931) S. 1005/06; J. Klärding: Arch. Eisenhüttenwes. 5 (1931/32) S. 129/38.

II. Chemische und physikalische Untersuchung der geprüften Erze.

Bei den untersuchten Erzen, deren chemische Zusammensetzung aus *Zahlentafel 2* zu entnehmen ist, wurde vor allem auch der Einfluß der Stückgröße auf die Reduktionsfähigkeit zu erfassen gesucht. Um möglichst genau zu

Zahlentafel 2. Zusammensetzung der untersuchten Roherze.

	Roteisenstein %	Fluß-eisenstein %	Braun-eisenstein %	Minette %
Fe_2O_3	62,01	45,53	60,64	35,36
$FeCO_3$	—	—	—	5,39[1])
FeO	5,39	1,90	—	4,00
CaO	2,39	18,00	—	14,40
MgO	1,00	0,70	—	0,87
SiO_2	17,27	12,51	8,87	6,72
Al_2O_3	5,15	3,85	9,76	4,60
P_2O_5	0,53	0,48	0,48	1,31
MnO_2	0,24	0,21	0,48	0,45
CO_2	2,97	14,92	—	14,30
Organische Stoffe + Hydratwasser	—	—	10,80	6,21
Nässe	3,05	1,90	8,97	8,44
Gesamt	100,00	100,00	100,00	102,05[1])
Fe gesamt im Feuchten	47,60	33,35	42,45	30,46

[1]) Mit 3,34 % FeO, entsprechend 5,39 % $FeCO_3$, ergibt sich als Summe 100 %.

arbeiten, wurden die Erzstücke vor dem Einsetzen in die Reduktionsanlage durch Brechen und Feilen annähernd in die Form einer Kugel gebracht und als Durchmesser das Mittel zwischen den Maschenweiten der Siebe genommen, mit denen die Stücke ausgesondert worden waren.

Der Verlauf der Reduktion wurde wegen der großen Gasmenge nicht, wie bisher meist üblich, aus den Unterschieden der Frisch- und Abgaszusammensetzung errechnet, sondern durch die chemische Untersuchung der festen Proben ermittelt. In den Roherzproben wurde das zweiwertige Eisen unter Luftabschluß durch Titrieren mit Kaliumpermanganat, das Gesamteisen nach dem Verfahren von Zimmermann-Reinhardt bestimmt[2]); aus beiden ergibt sich durch Subtraktion das dreiwertige Eisen. Zur Untersuchung der reduzierten Proben wurde nach umfangreichen Vorproben folgender Weg eingeschlagen:

1. In einer Probe wird das Gesamteisen nach Zimmermann-Reinhardt bestimmt.
2. Eine andere Probe wird mit verdünnter Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,08 g/cm³) in der Kälte behandelt. Das metallische Eisen und ein Teil des zweiwertigen Eisens gehen in Lösung, deren Betrag durch Titration ermittelt wird. Aus dem entwickelten Wasserstoff wird das metallische Eisen berechnet unter der Maßgabe, daß 2 Gewichtsteile Wasserstoff 56 Gewichtsteilen Eisen entsprechen.
3. Der Rückstand wird in konzentrierter Salzsäure unter allmählichem Erhitzen gelöst. Hierbei wird unter Umständen neben Kohlenwasserstoffen, die wegen ihrer geringen Menge unberücksichtigt bleiben können, noch eine kleine Menge Wasserstoff frei, die auf die Zersetzung karbidischen Eisens zurückzuführen ist. In den meisten Fällen war die Wasserstoffmenge gleich Null, in den anderen Fällen so klein, daß der Fehler nicht beträchtlich

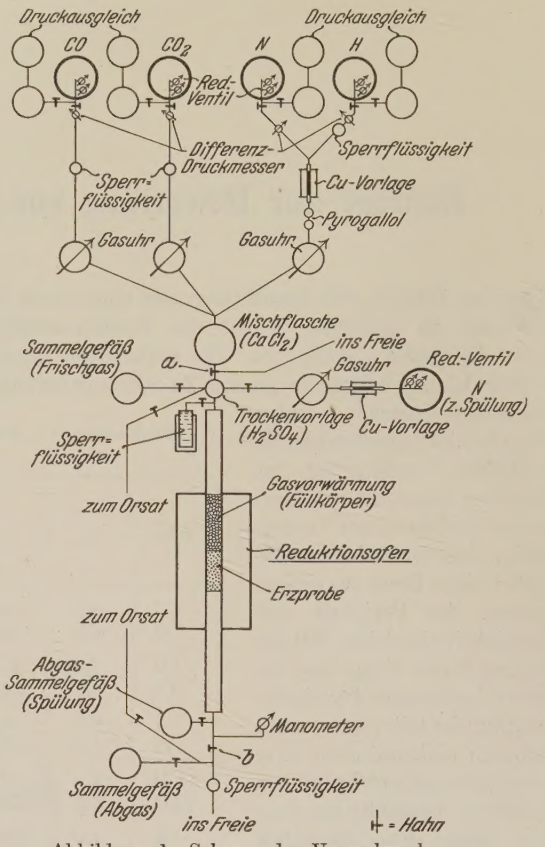


Abbildung 1. Schema der Versuchsanlage.

wird, wenn man die Berechnung des karbidischen Eisens aus dem Wasserstoff so vornimmt, als ob der Wasserstoff aus der Zersetzung metallischen Eisens entstanden wäre. Durch Titration der Lösung erhält man den Rest des

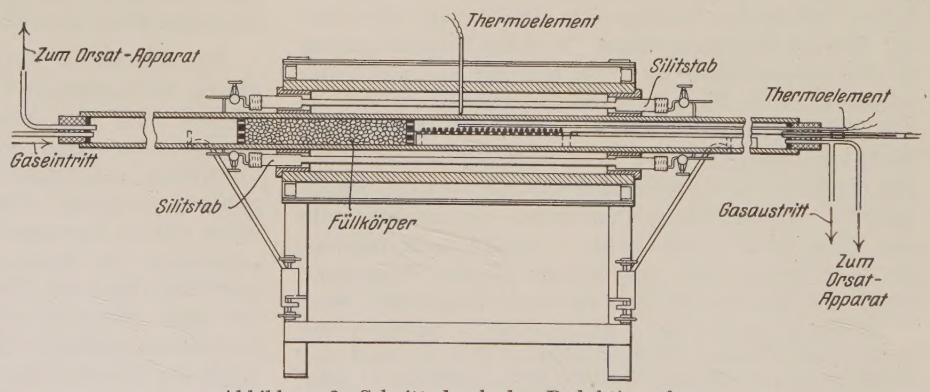


Abbildung 2. Schnitt durch den Reduktionsofen.

zweiwertigen Eisens, das dreiwertige Eisen und das etwa in Lösung gegangene kohlenstoffhaltige Eisen.

4. Den bei der Lösung in konzentrierter Salzsäure verbleibenden Rückstand behandelt man mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) und bestimmt das in Lösung gegangene Eisen wieder durch Titration und erhält so den Rest des karbidischen Eisens.

Da zu erwarten war, daß der physikalische Aufbau der Erze, besonders ihre Porigkeit, die Reduzierbarkeit beeinflußte, wurde diese zunächst nach dem bekannten Verfahren

[2]) F. P. Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 11. Aufl., 2. Bd. (Leipzig: F. Deuticke 1927) S. 523.

aus wirklichem und scheinbarem spezifischen Gewicht bestimmt. Diese Arbeitsweise ist aber sehr langwierig, besonders wenn man berücksichtigt, daß grobes und feines Erz getrennt untersucht und für die Ermittlung des wahren spezifischen Gewichts sämtliche Proben gepulvert werden müssen. Außerdem kann man mit diesem Verfahren nur den Gesamtporenraum bestimmen, nicht aber die Porenzahl, den durchschnittlichen Poreninhalt und die durchschnittliche Porenoberfläche. Diese Größen lassen sich jedoch unter dem Mikroskop mit dem Leitzschen Integrationstisch *(vgl. Abb. 3)* ermitteln.

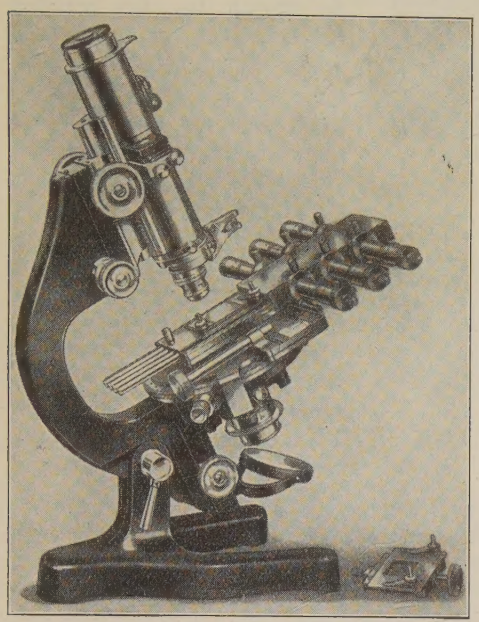


Abbildung 3. Mikroskop mit Leitzschem Integrationstisch.

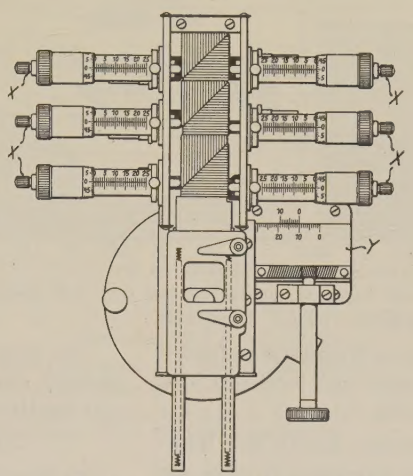


Abbildung 4. Durchbildung des Leitzschen Integrationstisches.

Von dem zu untersuchenden Erz werden zu diesem Zwecke möglichst viele Stücke aus den verschiedensten Größenklassen angeschliffen und poliert, wobei die kleinen Stücke in eine geeignete Masse[3]) eingebettet werden müssen. Einwandfreie Schliffe konnten nur auf der optischen Bank unter Verwendung allerfeinsten Schmirgels erzielt werden, wie man ihn zum Schleifen in der Optik benutzt. Als einzig brauchbares Poliermittel wurde die aus Ammoniak-Alaun durch Glühen hergestellte Tonerde gefunden. Die so erhaltenen polierten Anschliffe werden gut ausgewaschen und langsam bei niedriger Temperatur getrocknet. Die Anschliffe werden, so wie sie sind, in gewöhnlichem auffallendem Licht mikroskopisch betrachtet. Hierbei erscheinen die Poren als schwarze Flächen innerhalb der hellen Gesamtfläche. Der Integrationstisch *(Abb. 4)* hat links und rechts je drei Spindeln X mit Mikrometerschrauben, durch die der Erzschliff unter dem Blickfeld des Mikroskops vorbeigeführt werden kann. Mit einem Querschlitten Y ist auch eine seitliche Verschiebung möglich. Das Grundsätzliche des Arbeitens mit dem Integrationstisch besteht nun darin, daß man den Schliff mit einer bestimmten Spindel vorwärts bewegt, je nachdem welcher Gefügebestandteil sich gerade im Fadenkreuz befindet. Man kann zum Schluß an den einzelnen Spindeln ablesen, um welche Strecke sie fortbewegt worden sind, und da sich aus der Summe der Einzelablesungen der Gesamtweg ergibt, läßt sich auch der Anteil der einzelnen Gefügebestandteile berechnen. Bei genügend vielen Messungen in den verschiedensten Richtungen wird das Mittel mit der Wirklichkeit sehr genau übereinstimmen. Bei den vorliegenden Erzuntersuchungen brauchten nur zwei Bestandteile — Erzmasse und Poren — getrennt zu werden; deshalb wurden die Spindeln auf der einen Seite zum Messen der Masse, die Spindeln auf der anderen zum Messen der Poren benutzt.

Zahlentafel 3. Beispiel für die Meßergebnisse auf dem Integrationstisch.

Gesamte Meßlänge mm	Meßlänge der Spindel auf der Massenseite mm	Meßlänge der Spindel auf der Porenseite mm	Anzahl der Spindelbewegungen auf der Porenseite
0,5125	0,3050	0,2075	4
0,4675	0,3313	0,1362	4
0,5125	0,2688	0,2437	4
0,4625	0,1500	0,3125	4
1,9550	1,0551	0,8999	16

Ein Beispiel der Meßergebnisse auf dem Integrationstisch gibt *Zahlentafel 3* wieder. Daraus errechnet sich der mittlere Durchmesser d einer Pore zu $\frac{0{,}8999}{16}$ = 0,056244 mm, die Porenzahl je mm zu $\frac{16}{1{,}955}$ = 8,2 oder zu $8{,}2^3$ in 1 mm^3 Erz. Da die Form der Poren nicht bestimmt werden kann, werden Inhalt und Oberfläche einer Pore als Mittel aus einer Kugel mit dem Durchmesser d und aus einem Würfel mit der Kantenlänge d errechnet[4]). Damit ergibt sich der Porenraum zu 7,5 %, die Porenoberfläche zu 79,7 cm^2/cm^3 Erz. In dieser Weise wurden von jedem Erz fünf Stücke aus den verschiedenen Größenklassen je an drei senkrecht zueinander stehenden Seiten angeschliffen. Durch jeden Anschliff wurden sechs Meßlinien gelegt, so daß die Ergebnisse in *Zahlentafel 4* das Mittel aus 5 × 3 × 6 = 90 Meßlinien darstellen. Die Uebereinstimmung mit den Befunden auf Grund des spezifischen Gewichts mag als Beweis für die Richtigkeit des Integrationsverfahrens dienen.

Zahlentafel 4. Porenausbildung der untersuchten Erze.

	Roteisenstein	Flußeisenstein	Brauneisenstein[1])	Minette[1])
Porenzahl je cm^3 Erz	4 539 380	3 002 460	297 435	386 190
Porengröße mm	0,0125	0,020	0,110	0,100
Porenoberfläche cm^2/cm^3 Erz	32,6	54,9	164,5	176,5
Gesamtporenraum:				
nach Integrationsverfahren %	0,68	1,83	30,16	29,42
nach spezifischem Gewicht %	0,78	1,72	30,94	28,92

[1]) Im geglühten Zustande.

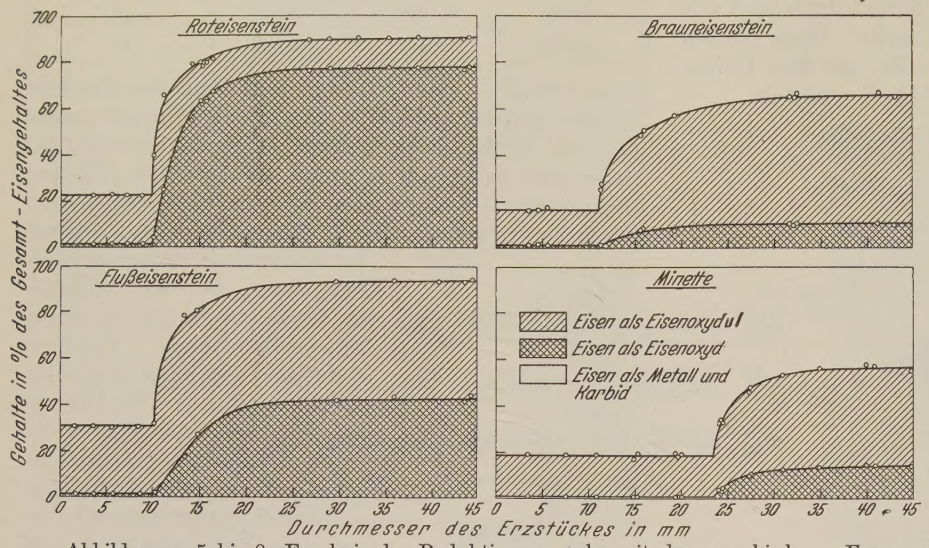
III. Auswertung der Reduktionsversuche.

Das Ergebnis der Reduktionsversuche ist in *Abb. 5 bis 8* wiedergegeben. Bei einem Vergleich der verschiedenen Erze fällt zunächst auf, daß der Gehalt an metallischem und karbidischem Eisen bei Brauneisenstein und

[3]) H. Schneiderhöhn: Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten, besonders im auffallenden Licht (Berlin: Selbstverlag der Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute E. V. 1922).

[4]) Siehe M. Paschke: Arch. Eisenhüttenwes. 1 (1927/28) S. 389/90 (Hochofenaussch. 88).

Minette erheblich größer ist als bei Roteisenstein und Flußeisenstein. Bei den letzten beiden sind diese Felder etwa gleich groß. Ein wesentlicher Unterschied liegt dagegen in den Feldern des zwei- und dreiwertigen Eisens; bei Flußeisenstein ist bedeutend mehr Eisenoxyd zu Eisenoxydul abgebaut. Der Vergleich der Schaubilder von Brauneisenstein und Minette läßt erkennen, daß bei Minette eine weitergehende Reduktion von Eisenoxydul zu Metall stattgefunden hat. Schon aus dieser Tatsache kann man schließen, daß Minette an sich leichter reduzierbar ist.



Abbildungen 5 bis 8. Ergebnis der Reduktionsversuche mit den verschiedenen Erzen in Abhängigkeit von der Korngröße.

Die Reduktionsvorgänge werden durch die Kohlenoxydzersetzung wesentlich verwickelt. Die Ablagerung von Spaltungskohlenstoff zeigte sich sowohl abhängig von der Erzart als auch von der Stückgröße *(vgl. Abb. 9)*. Daraus ist zu erkennen, daß die Kohlenstoffabscheidung mit wachsender Oberfläche, also mit geringer werdender Stückgröße zunimmt. Man sieht ferner, daß die Kohlenstoffabscheidung in umgekehrtem Verhältnis zur Reduzierbarkeit der Erze steht, daß also das Erz mit dem niedrigsten Reduktionsgrad die größte Kohlenstoffabscheidung zeigt.

Nach H. Siegel[5]) beginnt die Kohlenstoffabscheidung bei niedrigen Temperaturen und erreicht ihren Höchstwert in dem Punkte, in dem die Bildung metallischen Eisens einsetzt; mit Zunahme der Eisenmetallmenge nimmt der Kohlenstoff wieder ab und ist bei 1000° praktisch gleich Null. Dies mag als Erklärung dafür dienen, daß in den vorliegenden Versuchen bei Minette keine merkliche Kohlenoxydspaltung festgestellt wurde, weil sie eben bis 1050° durchgeführt wurden. Bei den anderen Erzen war die Ablagerung des Kohlenstoffs so stark, daß seine Rückbildung zu Kohlenoxyd — wie sie nach dem Boudouardschen Gleichgewicht angestrebt wird — nur teilweise stattfinden konnte. Die Kohlenstoffablagerung muß dabei um so größer gewesen sein, je schwerer reduzierbar das Erz war.

Trägt man den Reduktionsgrad, worunter das Verhältnis des abgebauten Eisensauerstoffs zu dem gesamten im Roherz vorhandenen Eisensauerstoff verstanden sei, in Abhängigkeit von der Stückgröße der untersuchten Erze auf, so ergibt sich *Abb. 10*. Daraus geht hervor, daß der Reduktionsgrad mit wachsender Oberfläche, also mit geringer werdender Stückgröße zunimmt. B. Stålhane und T. Malmberg[6]) stellten fest, daß die Reduktion bei allen Stückgrößen eines Erzes mit gleicher Geschwindigkeit von außen nach innen fortschreitet. Mit der von ihnen gegebenen Formel wurden die gefundenen Reduktionskurven nachgeprüft; dabei lag für die größten und die kleinsten Kornstufen der Versuchswert über dem errechneten. Die Abweichung bei den großen Stücken ist auf einen teilweisen Zerfall zurückzuführen, durch den die Oberfläche während der Reduktion vergrößert wird. Es kann angenommen werden, daß dieser Zerfall bei den größeren Stücken auch verhältnismäßig größer ist als bei den kleineren, weil die größeren Stücke meist nicht so einheitlich zusammengesetzt sind wie die kleineren. Dies gilt besonders für kalkhaltige Erze. Die Abweichung nach den kleinen Stücken hin findet ihre Erklärung in der Kohlenstoffabscheidung, die nach *Abb. 9* mit geringer werdender Korngröße zunimmt; denn der abgelagerte fein verteilte Kohlenstoff reduziert nach Bone, Reeve und Saunders[7]) bedeutend schneller als Gas.

Die Kurven verlaufen bis zu einer gewissen Stückgröße parallel zur Abszisse, d. h. der Reduktionsgrad ist oberhalb einer gewissen Grenze von der Stückgröße

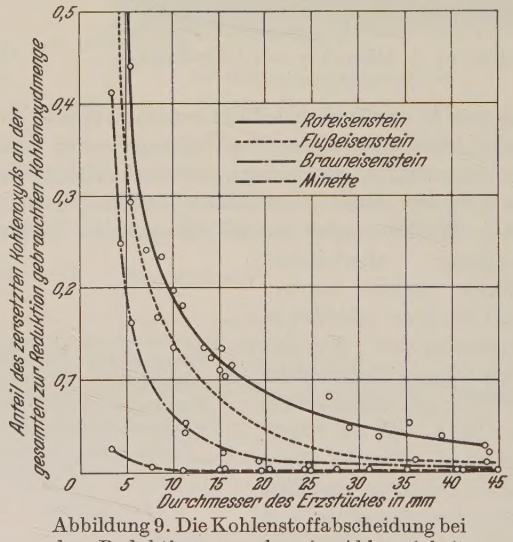


Abbildung 9. Die Kohlenstoffabscheidung bei den Reduktionsversuchen in Abhängigkeit von der Stückgröße der untersuchten Erze.

unabhängig. Daraus kann man schließen, daß die Reduktion durch das Gas und durch den aus dem Gase ausgeschiedenen Kohlenstoff innerhalb des den Versuchen zugrunde gelegten Temperaturbereiches nie vollständig ist, was auch Stålhane und Malmberg[6]) bei ihren Versuchen schon feststellten. Eine Erklärung dafür gibt die Feststellung von R. Schenck[8]), daß sich feste Lösungen von Eisen-Sauerstoff-

[5]) Arch. Eisenhüttenwes. 4 (1930/31) S. 557/64; vgl. Stahl u. Eisen 51 (1931) S. 1005/06.

[6]) Jernkont. Ann. 113 (1929) S. 95/127; 114 (1930) S. 1/26 und 609/22; vgl. Stahl u. Eisen 49 (1929) S. 1835; 50 (1930) S. 969/70; 51 (1931) S. 716/17.

[7]) J. Iron Steel Inst. 115 (1927) S. 127/80; 121 (1930) S. 35/95; vgl. Stahl u. Eisen 47 (1927) S. 1580/82; 50 (1930) S. 1072/73.

[8]) Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) S. 113/54; 171 (1928) S. 239/57; vgl. Stahl u. Eisen 48 (1928) S. 17/21, 269/76 und 1335/37.

Verbindungen in metallischem Eisen ergeben, und daß die letzten Spuren von Eisenoxyduloxyd schwer abzubauen sind. Außerdem kann auch die chemische Beschaffenheit der Erze darauf Einfluß haben; diese Annahme ergibt sich aus dem später angeführten Vergleich zweier Erzpaare.

Da der Reduktionsgrad bei einer bestimmten Korngröße gleichbleibt, muß jedenfalls angenommen werden, daß sich Gleichgewichte, die sich auf alle vorhandenen Phasen beziehen, eingestellt haben. Das Gleichgewicht kann sich auf den Sättigungsgrad des gelösten Sauerstoffs beziehen, aber

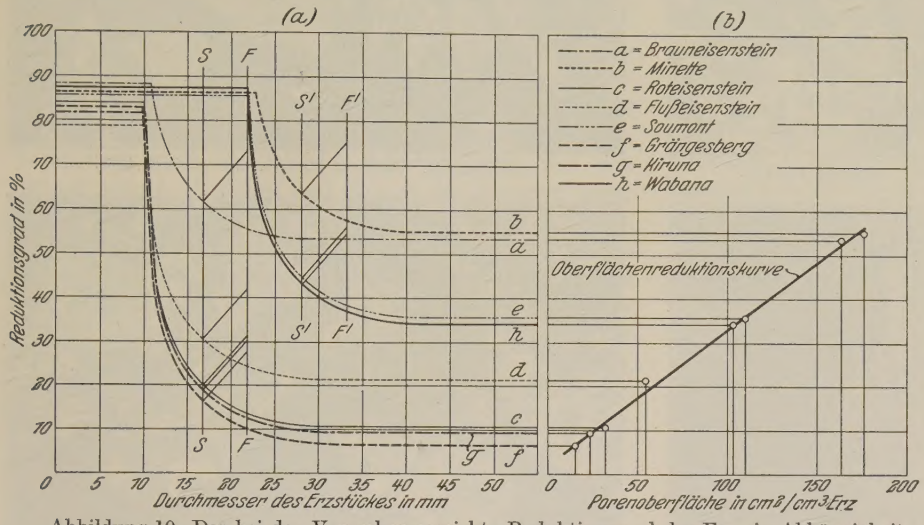


Abbildung 10. Der bei den Versuchen erreichte Reduktionsgrad der Erze in Abhängigkeit von Stückgröße (a) und Porenoberfläche (b).

(Nach Abschluß der eigentlichen Arbeit wurden noch die vier weiteren Erze e bis h untersucht; die Ergebnisse, die in der Abbildung mit eingezeichnet sind, bilden eine gute Bestätigung.)

wahrscheinlich auch auf einen solchen von Eisenkarbid. Diese Annahme liegt nahe, wenn man die Gleichgewichtsisothermen nach A. Johansson und R. von Seth[9]) mit den Reduktionskurven vergleicht, wobei eine auffallende Aehnlichkeit festzustellen ist, und wenn man ferner berücksichtigt, daß der an der Oberfläche ausgeschiedene Kohlenstoff seinerseits einen bestimmten Kohlenstoff-Dampfdruck hervorruft, der gleichbleibende Lösung von Eisenkarbid in der Grundmasse bewirkt.

An dem Verlauf der Reduktionsgradkurven in *Abb. 10a* ist weiter noch zu bemerken, daß der bei den großen Stücken erreichte Abbau für die einzelnen Erze sehr verschieden ist: Während er z. B. bei Roteisenstein rd. 11, bei dem Flußeisenstein etwa 21 % beträgt, erreichen Minette und Brauneisenstein 52 bis 54 %. Da der Sauerstoffabbau von der Oberfläche ausgeht, lag es nahe, den Reduktionsgrad in Beziehung zur Porenoberfläche der Erze zu setzen, worauf schon früher F. Wüst und P. Rütten[10]) hingewiesen haben. Wie *Abb. 10b* zeigt, ergibt sich dafür eine eindeutige Kurve. Erwähnt sei noch, daß die Porigkeit nach etwa fünfstündigem Glühen unter gleichmäßiger Temperatursteigerung von 320 auf 580° bestimmt wurde. Brauneisenstein und Minette wurden dabei durch das Austreiben des Hydratwassers erheblich poröser *(vgl. Abb. 11 bis 14)*, was sich entsprechend günstig auf die Reduzierbarkeit auswirken muß.

Es bleibt noch zu klären, weshalb die Erze bei bestimmter Korngröße einen Bestwert der Reduzierbarkeit erreichen, der bei weitergehender Zerkleinerung gleichbleibt. Dieser Höchstwert beträgt bei:

Roteisenstein	84,2 %
Flußeisenstein	78,8 %
Brauneisenstein	88,2 %
Minette	86,3 %
im Mittel:	84,4 %

Daraus geht hervor, daß zwar kleine Unterschiede vorhanden sind, und dies muß deshalb besonders erwähnt werden, weil beim Vergleich zweier Erze mit praktisch gleichem Gesamtporenraum und praktisch gleicher Porenoberfläche je cm³ Erz (Roteisenstein und Flußeisenstein einerseits, Brauneisenstein und Minette anderseits) der Höchstwert des schwer reduzierbaren Erzes über dem Höchstwert des leicht reduzierbaren Erzes liegt. Diese Tatsache ist bei folgender Ueberlegung auf den Kohlensäuregehalt der Erze zurückzuführen. Bei den kleineren Stücken wird durch ihre größere Oberfläche mehr Kohlenstoff abgeschieden, der einen hervorragenden Anteil an der Reduktion hat, solange diese noch stattfindet. Bei den kohlensäurehaltigen Erzen wird aber diese Einwirkung des Kohlenstoffes durch den Gasdruck der aus dem Erz austretenden Kohlensäure vermindert. Für den Betrieb hingegen können diese verhältnismäßig kleinen Unterschiede unberücksichtigt bleiben; es wird vollständig genügen, wenn man als Höchstwert das Mittel von 84,4 % einsetzt.

Eine genaue Untersuchung der Reduktionskurven in *Abb. 10a* zeigt, daß diese Parabeln sind, deren Hauptachsen alle die gleiche Richtung haben. Die Scheitel- (S) und Brennpunkte (F) der Kurven für Roteisenstein, Flußstein und Brauneisenstein liegen senkrecht übereinander, nur für die Minette sind sie nach größeren Erzstückdurchmessern verschoben. Diese Verhältnisse finden ein Gegenstück im Gefügeaufbau *(vgl. Abb. 11 bis 16)*. Die erstgenannten Erze sind einheitlich, also aus einer zusammenhängenden Masse aufgebaut, während die Minette aus mehreren Bestandteilen zusammengekittet, also nicht einheitlich aufgebaut ist.

Diese Feststellungen zeigen, daß es möglich ist, die Reduktionskurven aller Erze allein mit Hilfe des Mikroskops und des Integrationstisches zu ermitteln, wenn man sie für ein Erz durch einen Versuch entsprechend den gegebenen Betriebsverhältnissen festgelegt hat. Für den aus diesem einen Reduktionsversuch gefundenen Kurvenzug stellt man zweckmäßig eine Schablone her, auf der man den Scheitelpunkt der Kurve kennzeichnet. Soll nun ein Erz bewertet werden, so schleift man mehrere verschieden große Stücke an, stellt unter dem Mikroskop fest, ob man es mit einem Erz von einheitlichem oder nicht einheitlichem Aufbau zu tun hat, und ermittelt auf dem Integrationstisch die durchschnittliche Porenoberfläche je cm³ Erz. Durch den der gefundenen Oberfläche je cm³ Erz entsprechenden Punkt der Abszisse in *Abb. 10b* zieht man eine Senkrechte und durch deren Schnittpunkt mit der Oberflächenreduktionskurve eine Waagerechte, deren Verlängerung nach *Abb. 10a* hin die Lage des unteren Teiles der gesuchten Reduktionskurve ergibt. Nun legt man die Schablone so an, daß der Scheitel-

[9]) J. Iron Steel Inst. 114 (1926) S. 295/357; vgl. Stahl u. Eisen 47 (1927) S. 276/78; vgl. E. Diepschlag: Der Hochofen (Leipzig: Otto Spamer 1932) S. 186.

[10]) Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg., Düsseld., 5 (1923) S. 1/12; vgl. Stahl u. Eisen 43 (1923) S. 1540/42.

× 80

Abbildung 11. Ungeglühte Minette. Porigkeit 21,63 %.

× 80

Abbildung 12. Geglühte Minette. Porigkeit 29,42 %.

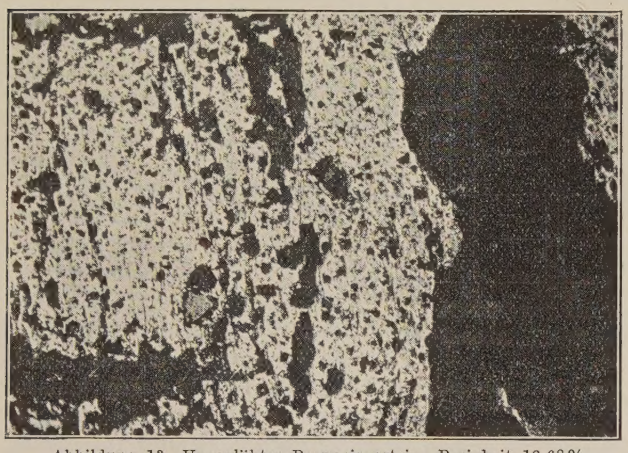


Abbildung 13. Ungeglühter Brauneisenstein. Porigkeit 12,68 %.

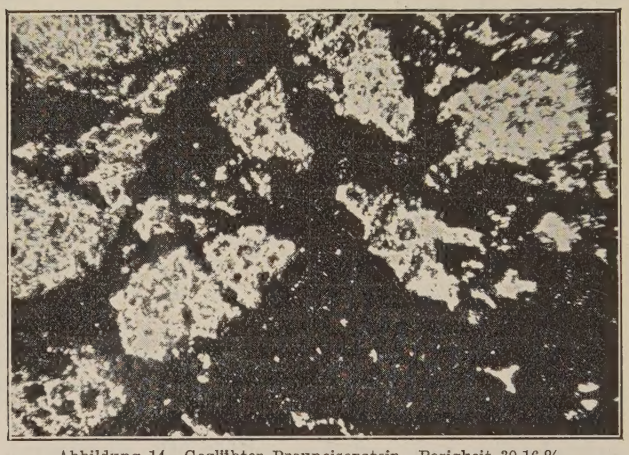


Abbildung 14. Geglühter Brauneisenstein. Porigkeit 30,16 %.

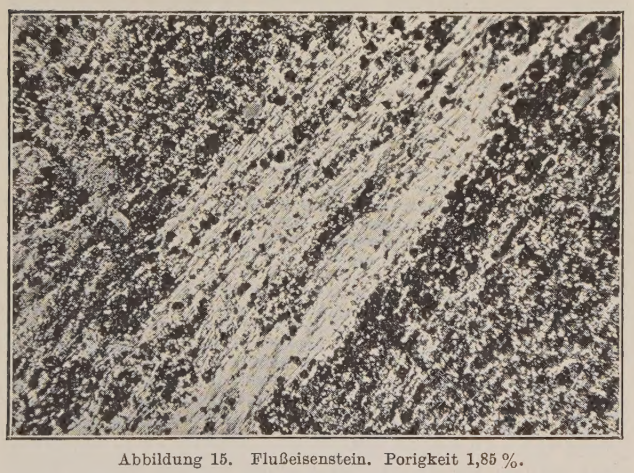


Abbildung 15. Flußeisenstein. Porigkeit 1,85 %.

Abbildung 16. Roteisenstein. Porigkeit 0,68 %.

Abbildungen 11 bis 16. Schliffbilder der untersuchten Erze.

punkt bei einem Erz von einheitlichem Aufbau auf die Linie S—S, bei einem Erz von nicht einheitlichem Aufbau auf die Linie S′—S′ zu liegen kommt, und zieht die Kurve bis zu dem festliegenden Höchstwert von 84,4 % durch. Die waagerechte Verbindung dieses Höchstwertpunktes mit der Ordinate vollendet die gesuchte Reduktionskurve.

Wenn man berücksichtigt, daß die versuchsmäßige Ermittlung der Reduktionskurve mehrere Wochen in Anspruch nimmt, während die optische Untersuchung an einem einzigen Tage beendet sein kann, so erkennt man die großen Vorteile dieses neuen Verfahrens.

Es bleibt noch übrig, im Gesamtreduktionsgrad eines Erzes die Reduzierbarkeit der einzelnen Kornklassen zu berücksichtigen. Dazu werden die Anteile der verschiedenen Stückgrößen durch Aussieben festgestellt. Aus der Reduktionskurve entnimmt man dann den dem mittleren Durchmesser jeder Kornklasse entsprechenden Reduktionsgrad. Durch Multiplikation der beiden Werte ergibt sich der Gesamtreduktionsgrad des zu bewertenden Erzes in der Stückigkeit der Anlieferung.

Die Auswahl der Siebe ist durch den Verlauf der Kurven gegeben. Man teilt die Erze am vorteilhaftesten in folgende Stückgrößenklassen.

a) Erze von einheitlichem Aufbau:

1.	Klasse	von	0	bis	8	mm;	mittlerer	Durchmesser	4	mm;
2.	„	„	8	„	10	„ ;	„	„	9	„ ;
3.	„	„	10	„	14	„ ;	„	„	12	„ ;
4.	„	„	14	„	26	„ ;	„	„	20	„ ;
5.	„	über	26	mm.						

b) Erze von nicht einheitlichem Aufbau:

1. Klasse von 0 bis 18 mm; mittlerer Durchmesser 9 mm;
2. „ „ 18 „ 24 „ ; „ „ 21 „ ;
3. „ „ 24 „ 28 „ ; „ „ 26 „ ;
4. „ „ 28 „ 34 „ ; „ „ 31 „ ;
5. „ über 34 mm.

V. Folgerungen aus den Reduktionskurven für den Betrieb und die Erzbewertung.

Aus *Abb. 10a* ist zu entnehmen, in welchem Maße die Reduzierbarkeit eines Erzes durch Brechen erhöht werden kann. Die günstigsten Ergebnisse würden erzielt werden, wenn alle Erze von einheitlichem Aufbau auf etwa 10 mm und alle Erze von nicht einheitlichem Aufbau auf etwa 22 bis 23 mm gebrochen würden. Dabei würde aber sehr viel Feines unter 10 mm bis zu den kleinsten Korngrößen entfallen, dessen Verhüttung große betriebliche Schwierigkeiten mit sich bringen würde. Absieben und Sintern des Feinerzes unter 10 mm würden zwar diese Schwierigkeiten beheben, stellen aber, worauf schon E. Diepschlag[11]) hinwies, ein wirtschaftliches Wagnis dar, da die Brennstoffersparnis und die Vorteile gleichmäßigen Ofenganges sich nicht im voraus berechnen lassen. Den größten Nutzen vom Brechen der Erze kann man nur dann erwarten, wenn es gelingt, das gebrochene Erz ohne Absieben und Sintern des Feinen dem Hochofen aufzugeben, ohne dadurch beträchtliche Störungen hervorzurufen. Man wird daher zweckmäßig grobstückige, leicht reduzierbare Erze mit feinstückigen, schwer reduzierbaren Erzen möllern, und diese — wenn notwendig — in der kürzlich von A. Wagner, A. Holschuh und W. Barth[12]) gekennzeichneten Weise in Schichten aufgeben.

Dies haben Betriebsversuche bestätigt, wie folgender Vergleich zeigt. Bei einem Möller aus ungebrochenem Erz, der aus 2740 kg Brauneisenstein, 1370 kg Roteisenstein I, 685 kg Roteisenstein II, 3425 kg Flußeisenstein, 60 kg Manganerz, 370 kg Gußbruch und 1070 kg Kalkstein bestand, wurden bei einem Ausbringen von 36,6 % 1112 kg Koks je t Roheisen verbraucht. Nachdem die gröbststückigen Erze — Roteisenstein I und Flußeisenstein — zerkleinert wurden, konnte der Möllersatz bei gleichem Kokssatz erheblich erhöht werden. Eine Gicht bestand danach aus 2960 kg Brauneisenstein, 1480 kg Roteisenstein I, 740 kg Roteisenstein II, 3700 kg Flußeisenstein, 60 kg Manganerz, 400 kg Gußbruch und 1160 kg Kalk; bei einem Ausbringen von 36,65 % stellte sich der Koksverbrauch je t Roheisen auf 1028 kg. Aus diesen Zahlen ergibt sich eine Koksersparnis von 298 kg je Gicht oder von rd. 7,5 % durch das Brechen.

Es lag nahe, die erzielte Ersparnis an Hand der Reduktionskurve nachzuprüfen. Zu diesem Zwecke wurden die Stückgrößenklassen der beiden Erze vor und nach dem Zerkleinern durch Aussieben festgestellt und nach der Kurve der Gesamtreduktionsgrad ermittelt *(vgl. Zahlentafel 5)*. Nimmt man an, daß der Reduktionsgrad die Eisenmenge angibt, die durch Kohlenoxyd reduziert wird, während zur Erzeugung des restlichen Eisens Kokskohlenstoff aufgewendet werden muß, so waren nach dem Brechen je Gicht aus Roteisenstein I $643 \cdot \left(\frac{59{,}33 - 23{,}75}{100}\right)$ kg Fe, aus dem Flußeisenstein $1220 \cdot \left(\frac{56{,}57 - 38{,}33}{100}\right)$ kg Fe, insgesamt 471 kg weniger direkt zu reduzieren. Da an Reduktionskohlenstoff für die Erzeugung von 1 kg Fe aus Eisenoxyd bei 800° Windtemperatur 1800/3437 kg aufzuwenden sind, ergibt sich die Ersparnis zu 235 kg C, die bei einer Kokswertziffer von 130 rd. 306 kg Koks je Gicht entsprechen. Die gute Uebereinstimmung mit der im Betriebe festgestellten Ersparnis ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Reduktionskurven.

Die Zerkleinerung eines Erzes wirkt sich also in einer Wertsteigerung aus, die sich für den Roteisenstein I beispielsweise wie folgt errechnet: Durch Brechen von 1370 kg Erz wurden an Reduktionskohlenstoff $643 \cdot \left(\frac{59{,}33 - 23{,}75}{100}\right) \cdot \frac{1800}{3453} = 119$ kg gespart. Diese machen $\frac{119 \cdot 130}{100} = 154{,}70$ kg Koks aus, entsprechend einer Koksersparnis von 113 kg/t Erz. Demgegenüber stehen nur die Zerkleinerungskosten. Es ist also möglich, den Wert eines schwer reduzierbaren Erzes erheblich zu steigern, und zwar wie aus den Reduktionsergebnissen entnommen werden kann, bis zur Gleichwertigkeit mit einem leicht reduzierbaren Erz.

Diese Feststellung zeigt, daß der schwer daniederliegende deutsche Eisenerzbergbau bei richtiger Behandlung seiner schwer reduzierbaren Erze seine volle Daseinsberechtigung hat. Mag das angeführte Beispiel zu der stetigen Rücksichtnahme darauf beitragen, daß der Wert der schwer reduzierbaren einheimischen Erze durch planvolle mechanische Behandlung um ein beträchtliches erhöht werden kann, was bei leicht reduzierbaren Erzen nicht in dem Maße der Fall ist.

Das vorstehende Beispiel zeigt ferner, wie notwendig es ist, die physikalischen Bedingungen wie Stückigkeit, Gefügeaufbau und Porenoberfläche in die Erzbewertung einzufügen, um daraus die Reduzierbarkeit zu ermitteln. Den Vorschlag einer solchen Bewertung zeigt *Zahlentafel 6.*

* * *

Es ist mir ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle der Leitung der Buderus'schen Eisenwerke, Abteilung Sophienhütte in Wetzlar, für die Genehmigung zur Ausführung der Untersuchungen und Herrn Dr. Leitz für die große Unterstützung, besonders bei der Ausarbeitung des optischen Untersuchungsverfahrens, sowie Herrn Direktor M. Zillgen für die Anregungen und die Förderung der Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Zahlentafel 5. Einfluß des Brechens auf die Reduktionsfähigkeit von Rot- und Flußeisenstein.

Korngröße	Roteisenstein I				Flußeisenstein			
	vor dem Brechen		nach dem Brechen		vor dem Brechen		nach dem Brechen	
	Anteil	Reduktionsgrad	Anteil	Reduktionsgrad	Anteil	Reduktionsgrad	Anteil	Reduktionsgrad
mm	%	%	%	%	%	%	%	%
< 8	5,40	84,20	52,95	84,20	14,44	78,80	43,85	78,80
8—10	13,89	46,50	21,75	46,50	16,03	55,40	21,20	55,40
10—14	20,68	27,00	10,40	27,00	18,52	36,50	17,21	36,50
14—26	24,13	13,30	7,15	13,30	24,10	23,60	9,43	23,60
> 26	35,90	11,00	7,75	11,00	26,91	21,00	8,30	21,00
Durchschnitt	—	23,75	—	59,33	—	38,33	—	56,57

Zusammenfassung.

Da für eine richtige Erzbewertung vor allem noch Unterlagen über die Beurteilung der Reduktionsfähigkeit und hier

[11]) Z. VDI 71 (1927) S. 1157/63.

[12]) Stahl u. Eisen 52 (1932) S. 1109/18 (Hochofenausschuß 133).

Zahlentafel 6. Beispiel einer Erzbewertung.

Chemische Zusammensetzung (im Feuchten):

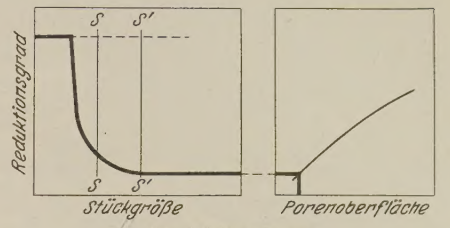
62,01 % Fe_2O_3	mit 43,40 % Fe	0,24 % MnO_2	mit 0,15 % Mn
.....% $FeCO_3$	„ .....% Fe	2,97 % CO_2	
5,39 % FeO	„ 4,20 % Fe	.....% organische Stoffe + Hydratwasser	
	47,60 % $Fe_{ges.}$	3,05 % Nässe	
2,39 % CaO		Schädliche Bestandteile:	
1,00 % MgO		.....%	
17,27 % SiO_2		.....%	
5,15 % Al_2O_3		.....%	
0,53 % P_2O_5	mit 0,23 % P	.....%	

Physikalische Eigenschaften:

Aufbau *(s. Abb.)*: einheitlich
Porigkeit: 0,68 %
Porenoberfläche: 32,62 cm^2/cm^3 Erz
Stückigkeit:

Korngröße mm	Mittlerer Durchmesser mm	Anteil %	Reduktionsgrad (vgl. Abb.) %
< 8	4	52,95	84,20
8 bis 10	9	21,75	46,50
10 bis 14	12	10,40	27,00
14 bis 26	20	7,15	13,30
> 26	> 26	7,75	11,00
Reduzierbarkeit			59,33

Gefüge



Reduktionskurve

Berechnung der Mengen je t Roheisen:

Erzmenge . . . . . $\frac{96}{\%\ Fe_{ges.}} \cdot 10 = 2015$ kg

Kalksteinmenge: $[(\%\ SiO_2 + \%\ Al_2O_3) - (\%\ CaO + \%\ MgO)] \cdot 2 \cdot 10 \cdot$ Erzmenge $+ x \cdot$ Koksverbrauch $=$ 785 kg

Schlackenmenge: $\left(\frac{\%\ SiO_2 + \%\ Al_2O_3 + \%\ CaO + \%\ MgO}{100}\right) \cdot$ Erzmenge $+ 0{,}609 \cdot$ Kalksteinmenge $+ y \cdot$ Koksverbrauch $=$ 1000 kg

Koksverbrauch (siehe besondere Rechnung) . . . . . = 975 kg

Berechnung des anlegbaren Erzpreises:

Zulässige Gestehungskosten des Roheisens		62,50 *RM*/t Roheisen
Dazu Gutschrift für Gas, Schlacke usw.		2,74 *RM*/t Roheisen
		65,24 *RM*/t Roheisen
Abzuziehen sind die Kosten für		
Koks	0,975 t · 23,00 *RM* =	22,45 *RM*/t Roheisen
Kalkstein	0,785 t · 2,55 *RM* =	2,00 *RM*/t Roheisen
Schmelzen		9,66 *RM*/t Roheisen
Bleiben für Erz		31,13 *RM*/t Roheisen
Zulässige Kosten je t Erz frei Ofen	$\frac{31{,}13}{2{,}015}$ =	15,45 *RM*
Abzuziehen sind die Kosten für Fracht, Ausladen, Anschlußgebühren		3,45 *RM*
Anlegbarer Erzpreis je t ab Grube		12,00 *RM*

Berechnung des Koksverbrauches je t Roheisen:

Bei einer durchschnittlichen Windtemperatur von 800° werden bei Verbrennung zu Kohlenoxyd 3437 kcal/kg C frei.
Danach beträgt der Bedarf an Kohlenstoff zur Reduktion von

Fe_2O_3	$\frac{\%\ Fe_2O_3}{100} \cdot$ Erzmenge $\cdot$ 1796[1])	= 186 kg
$FeCO_3$	$\frac{\%\ FeCO_3}{100} \cdot$ Erzmenge $\cdot$ 1352[2]) $\cdot \frac{100 - \text{Reduzierbarkeit}}{100 \cdot 3437}$	= ... kg
FeO	$\frac{\%\ FeO}{100} \cdot$ Erzmenge $\cdot$ 1352[2])	= 14 kg
Mn (aus MnO_2)	$\frac{0{,}66 \cdot \%\ Mn}{100} \cdot$ Erzmenge $\cdot \frac{2250}{3437}$	= 1 kg
P	$4{,}6 \cdot \frac{5760}{3437}$	= 8 kg
Si	$26 \cdot \frac{7830}{3437}$	= 59 kg
Schmelzung von		
Roheisen	$1000 \cdot \frac{300}{3437}$	= 87 kg
Schlacke	Schlackenmenge $\cdot \frac{500}{3437}$	= 145 kg
Austreibung von		
CO_2	$\frac{\%\ CO_2}{100} \cdot$ Erzmenge $\cdot \frac{943}{3437}$	= 10 kg
Hydratwasser	$\frac{\%\ \text{Hydratwasser}}{100} \cdot$ Erzmenge $\cdot \frac{700}{3437}$	= ... kg
Nässe	$\frac{\%\ \text{Nässe}}{100} \cdot$ Erzmenge $\cdot \frac{626}{3437}$	= 11 kg
Kohlung des Roheisens	3,9 %	= 39 kg
		560 kg
Zersetzung des Wasserdampfes im Gebläsewind (3 %), Verluste durch Kühlung (8 %), Strahlung (8 %) und fühlbare Gaswärme (15 %), zus. 34 %		= 190 kg
Gesamter Kohlenstoffbedarf		750 kg

Koksverbrauch: $\frac{\text{Kohlenstoffbedarf}}{\text{Kokswertziffer } (= 130)} = 975$ kg.

[1]) Bildungswärme von Fe_2O_3. [2]) Bildungswärme von FeO.

wieder in erster Linie in physikalischer Hinsicht fehlen, wurden Reduktionsversuche mit Gas angestellt, die den wirklichen Vorgängen im Hochofen von der Gicht bis zur Grenze des für die indirekte Reduktion in Betracht kommenden Gebietes weitestgehend entsprachen. Gleichzeitig wurden Versuche zur Feststellung des Gefügeaufbaues und der Porigkeit vorgenommen; dabei gelang es, mit Hilfe des Integrationstisches unter dem Mikroskop Zahl, Inhalt und Oberfläche der Poren zu ermitteln.

Bei den Versuchen an einem Rot-, Fluß- und Brauneisenstein sowie an einer Minette zeigte sich, daß die Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Stückgröße bei allen Erzen grundsätzlich gleich war. Es besteht also ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Reduktionsfähigkeit und Stückgröße, der noch durch die Porenoberfläche je cm^3 Erz genauer bestimmt wird. Alle Erze zeigten bei einer bestimmten Kleinstückigkeit einen praktisch gleichen Höchstwert der Reduzierbarkeit durch Hochofengas. Diese Feststellungen führten zu dem Ergebnis, daß die Reduktionskurve eines Erzes in Abhängigkeit von der Stückigkeit ohne langwierige Reduktionsversuche aus dem physikalischen Gefügeaufbau, besonders aus der Porenoberfläche je cm^3 Erz ermittelt werden kann.

An einem Betriebsbeispiel wurde gezeigt, welche Koksersparnis durch Brechen erzielt werden kann. Für die Richtigkeit der ermittelten Reduktionskurven sprach es dabei, daß die Vorausbestimmung der Koksersparnis mit dem Betriebsergebnis sehr gut übereinstimmte. Schließlich wurde auf Grund der bei den Untersuchungen gesammelten Erfahrungen ein Vorschlag für eine Erzbewertung gemacht, in der für die Vorausbestimmung des Koksbedarfs zur Verhüttung die Stückigkeit des Erzes besonders berücksichtigt wird.

Lebenslauf.

Am 28. Dezember 1900 als Sohn des Obermedizinalrates Dr. med. August Poetter in Leipzig geboren, besuchte ich die dortige Volksschule und das Realgymnasium in Leipzig-Lindenau, das ich mit Primareife verließ, um als Seekadett einzutreten. Nach Kriegsausgang arbeitete ich praktisch, ließ mich als Hörer der Bergakademie in Freiberg eintragen und bestand daselbst im Jahre 1921 mein Vorexamen, nachdem ich einige Monate vorher die Reifeprüfung als Externer nachgeholt hatte. Nach Unterbrechung durch praktische Tätigkeit setzte ich mein Studium an der Technischen Hochschule in Aachen fort.

Wegen der durch die Besetzung gegebenen Verhältnisse mußte ich 1923 nach Clausthal übersiedeln und bestand dort im Jahre 1924 die Diplom-Hauptprüfung. Nach kurzer Tätigkeit als Assistent an der Technischen Hochschule in Aachen trat ich als Betriebsingenieur bei den Buderus'schen Eisenwerken in Wetzlar ein, denen ich heute noch angehöre.

Druck von A. Bagel Aktiengesellschaft in Düsseldorf.